

PCT

ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08F 8/44, C08G 81/00, 85/00, C08J 5/22	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/38897 (43) Date de publication internationale: 5 août 1999 (05.08.99)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/CA99/00078 (22) Date de dépôt international: 29 janvier 1999 (29.01.99)	(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</i>	
(30) Données relatives à la priorité: 2,228,467 30 janvier 1998 (30.01.98) CA 2,236,197 28 avril 1998 (28.04.98) CA		
(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): HYDRO-QUEBEC [CA/CA]; 75, boulevard René-Lévesque ouest, Montréal, Québec H2Z 1A4 (CA).		
(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MICHOT, Christophe [FR/FR]; 8, rue Nicolas Chorien, F-38000 Grenoble (FR). ARMAND, Michel [FR/FR]; 2965, rue Pindall, Montréal, Québec H3T 1N2 (CA). (74) Mandataires: NADEAU, François etc.; Swabey Ogilvy Renault, Bureau 1600, 1981, avenue McGill College, Montréal, Québec H3A 2Y3 (CA).		
(54) Title: CROSS-LINKED SULPHONATED POLYMERS AND METHOD FOR PREPARING SAME		
(54) Titre: POLYMERES SULFONES RETICULES ET LEUR PROCEDE DE PREPARATION		
(57) Abstract		
The invention concerns cross-linked sulphonated polymers, optionally perfluorinated, and the method for preparing them. When they are moulded in the form of membranes, said polymers are useful in electrochemical cells, in a chlorine-sodium electrolysis process, as separator in an electrochemical preparation of organic and inorganic compounds, as separator between an aqueous phase and an organic phase, or as catalyst for Diels-Alder additions, Friedel-Craft reactions, aldol condensations, cationic polymerisation, esterification, and acetal formation.		
(57) Abrégé		
La présente invention concerne des polymères sulfonés réticulés, éventuellement perfluorés, et leur procédé de préparation. Lorsque moulés sous forme de membranes, les polymères sont utiles dans les cellules électrochimiques, dans un procédé d'électrolyse chlore-soude, comme séparateur dans une préparation électrochimique de composés organiques et inorganiques, comme séparateur entre une phase aqueuse et une phase organique, ou comme catalyseur pour les additions Diels-Alder, les réactions Friedel-Craft, les condensations aldol, la polymérisation cationique, les estérifications, et la formation d'acétals.		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL Albanie	ES Espagne	LS Lesotho	SI Slovaquie
AM Arménie	FI Finlande	LT Lituanie	SK Slovaquie
AT Autriche	FR France	LU Luxembourg	SN Sénégal
AU Australie	GA Gabon	LV Lettonie	SZ Swaziland
AZ Azerbaïdjan	GB Royaume-Uni	MC Monaco	TD Tchad
BA Bosnie-Herzégovine	GE Géorgie	MD République de Moldova	TG Togo
BB Barbade	GH Ghana	MG Madagascar	TJ Tadjikistan
BE Belgique	GN Guinée	MK Ex-République yougoslave	TM Turkménistan
BF Burkina Faso	GR Grèce	de Macédoine	TR Turquie
BG Bulgarie	HU Hongrie	ML Mali	TT Trinité-et-Tobago
BJ Bénin	IE Irlande	MN Mongolie	UA Ukraine
BK Brésil	IL Israël	MR Mauritanie	UG Ouganda
BY Biélorus	IS Islande	MW Malawi	US Etats-Unis d'Amérique
CA Canada	IT Italie	MX Mexique	UZ Ouzbékistan
CF République centrafricaine	JP Japon	NE Niger	VN Viet Nam
CG Congo	KE Kenya	NL Pays-Bas	YU Yougoslavie
CH Suisse	KG Kirghizistan	NO Norvège	ZW Zimbabwe
CI Côte d'Ivoire	KP République populaire démocratique de Corée	NZ Nouvelle-Zélande	
CM Cameroun		PL Pologne	
CN Chine	KR République de Corée	PT Portugal	
CU Cuba	KZ Kazakhstan	RO Roumanie	
CZ République tchèque	LC Sainte-Lucie	RU Fédération de Russie	
DE Allemagne	LI Liechtenstein	SD Soudan	
DK Danemark	LK Sri Lanka	SE Suède	
EE Estonie	LR Libéria	SG Singapour	

TITRE

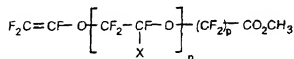
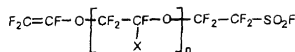
Polymères sulfonés réticulés et leur procédé de préparation

DOMAINE DE L'INVENTION

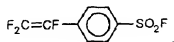
- 5 La présente invention concerne les résines échangeuses d'ions de type cationique, en particulier sous forme membranes, préférablement partiellement ou totalement fluorées, leur applications, en particulier dans les applications électrochimiques comme les piles à combustibles, les procédés chlore-soude, l'électrodialyse, la production d'ozone, les capteurs, de même que toute autre application
- 10 liée à la dissociation des centres anioniques fixés sur la membrane, tels que la catalyse hétérogène en chimie organique.

ART ANTÉRIEUR

- À cause de leur inertie chimique, les membranes échangeuses d'ions
- 15 partiellement ou totalement fluorées sont habituellement choisies dans des procédés chlore-soude ou des piles à combustible consommant de l'hydrogène ou du méthanol. De telles membranes sont disponibles commercialement sous des appellations telles que Nafion™, Flemion™, Dow™. D'autres membranes similaires sont proposées par Ballard Inc. dans la demande WO 97/25369, qui décrit des copolymères de tétrafluoroéthylène et
- 20 de perfluorovinyléthers ou trifluorovinylstyrène. Les monomères actifs à partir desquels ces copolymères sont obtenus portent des fonctions chimiques qui sont des précurseurs de groupements ioniques de type sulfonate ou carboxylate. Des exemples de ces précurseurs sont:



ou



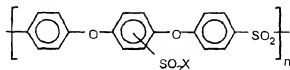
5 dans lesquels

- X est F, Cl or CF_3 ;

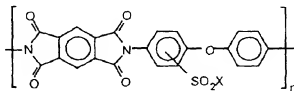
- n est 0 à 10 inclusivement; et

- p est 1 ou 2;

10 Les polymères aromatiques de type polyimide ou polyéther sulfone sulfoné ont aussi été envisagés, par exemple



ou



15

Une fois obtenu, le copolymère contenant les précurseurs précités est moulé, par exemple sous forme de feuilles, puis converti sous forme ionique par hydrolyse pour donner des espèces de type sulfonate ou carboxylate. Le cation associé aux anions

- sulfonate et carboxylate inclut le proton, le cation d'un métal alcalin (Li^+ , Na^+ , K^+); le cation d'un métal alcalino-terreux (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+}); le cation d'un métal de transition (Zn^{2+} , Cu^{2+}); Al^{3+} ; Fe^{3+} ; le cation d'une terre rare (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+}); un cation organique du type "onium", tels que oxonium, ammonium, pyridinium, guanidinium, amidinium, sulfonium, phosphonium, ces cations organiques étant optionnellement substitués par un ou plusieurs radicaux organiques; un cation organométallique tel que les métalloécénium, arène-métalloécénium, alkylsilyle, alkylgermanyle ou alkylétain.

De telles membranes comportent cependant plusieurs désavantages importants.

- 10 A) Bien que les copolymères formant la membrane soient insolubles dans leur forme ionique, la membrane n'a pas une bonne stabilité dimensionnelle et gonfle de façon significative dans l'eau ou les solvants polaires. Ces copolymères forment des micelles inversées uniquement lorsque chauffés à haute température dans un mélange spécifique eau-alcool, qui, après évaporation, permet de produire un film. Toutefois, ce film
- 15 régénéré sous forme solide n'a pas de bonnes propriétés mécaniques.
- B) Le tétrafluoroéthylène (TFE) est un produit dont la manipulation est très risquée, car sa polymérisation s'effectue sous pression et peut causer des réactions non contrôlée, particulièrement en présence d'oxygène. À cause de la différence de point d'ébullition entre les 2 monomères formant le copolymère et leur différence de polarité, il est difficile
- 20 d'obtenir un copolymère statistique correspondant au taux d'addition de chaque monomère.
- C) Les groupements ioniques en forte concentration sur la chaîne auraient tendance à causer la solubilisation du copolymère. Afin de prévenir ce phénomène, la concentration de groupements ioniques est gardée à un faible taux en ajoutant une importante fraction

molaire de monomères de TFE et/ou en augmentant la longueur des chaînes secondaires ($n > 1$), avec pour résultat que la concentration de groupements d'ions échangeables est de moins de 1 milliéquivalent par gramme. Conséquemment, la conductivité est relativement faible et très sensible au contenu d'eau dans la membrane, particulièrement

5 lorsque cette dernière est acidifiée pour des applications dans une pile à combustible.

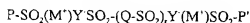
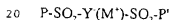
D) La pénétration du méthanol et de l'oxygène à travers la membrane est élevée, puisque la portion perfluorocarbonée du polymère permet une diffusion facile des espèces moléculaires, qui vont réagir chimiquement à l'électrode opposée et causer une perte d'efficacité faradaïque, principalement dans les piles à combustible de méthanol.

10

Les systèmes non fluorés tels que les polyimides sulfonés ou les polyéthers sulfones sulfonés présentent les mêmes inconvénients puisqu'il faut faire un compromis entre la densité de charge, donc la conductivité, et la solubilité ou le gonflement excessif.

15 SOMMAIRE DE L'INVENTION

La présente invention concerne un polymère sulfoné comprenant une fraction ou la totalité des groupements sulfonyles réticulés, et dans lequel au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique. Plus spécifiquement, les liaisons de réticulation sont du type:



dans lesquelles

- P et P' sont identiques ou différents et font partie d'une chaîne polymère;

- Y comprend N ou CR dans lequel R comprend H, CN, F, SO_2R^1 , C_{1-20} alkyle substitué ou non-substitué; C_{1-20} aryle substitué ou non-substitué; C_{1-20} alkylène substitué ou non-substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs halogènes, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants F, SO_2R , aza, oxa, thia ou dioxathia;

R^1 comprend F, C_{1-20} alkyle substitué ou non-substitué; C_{1-20} aryle substitué ou non-substitué; C_{1-20} alkylène substitué ou non-substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs halogènes;

M^* comprend un cation inorganique ou organique;

Q comprend un radical divalent C_{1-20} alkyle, C_{1-20} oxaalkyle, C_{1-20} azaalkyle, C_{1-20} thiaalkyle, C_{1-20} aryle ou C_{1-20} alkylaryle, chacun pouvant être optionnellement substitué par un ou plusieurs halogènes, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants oxa, aza ou thia; et

r est 0 ou 1.

15

Dans un mode de réalisation préférentiel, M^* comprend le proton, le cation d'un métal, un cation organométallique ou un cation organique, ces derniers étant optionnellement substitués par un ou plusieurs radicaux organiques comprenant:

- le proton, les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, silaalkyles optionnellement hydrolysables, silaalkényles optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;

20

- les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre;
 - les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone
- 5 comprenant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

Le métal comprend préférentiellement un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, une terre rare ou un métal de transition; le cation organométallique comprend

10 métallocénium, un arène-métallocénium, un alkylsilyle, un alkylgermanyle ou un alkylétain, et le cation organique comprend un groupement R^+O^+ (onium), NR^{+} (ammonium), $R^+C(NHR^+)_2$ (amidinium), $C(NHR^+)_3$ (guanidinium), C_5R^+N (pyridinium), $C_3R^+N_2$ (imidazolium), $C_4R^+N_3$ (triazolium), $C_3R^+N_2$ (imidazolinium), SR^{+} (sulfonium), PR^{+} (phosphonium), IR^{+} (iodonium), $(C_6R^+)_2C^+$ (carbonium), dans lesquels R^+

15 est défini comme un radical organique tel que défini précédemment, et lorsqu'un cation organique comporte au moins deux radicaux R^+ différents de H, ces radicaux peuvent former ensemble un cycle aromatique ou non, englobant éventuellement le centre portant la charge cationique.

20 Dans un autre aspect préférentiel le radical divalent Q et le polymère sulfoné sont partiellement ou totalement fluorés.

La présente invention comprend en outre un procédé de réticulation de groupements sulfonyles d'un polymère sulfoné dans lequel au moins une fraction des

liaisons de réticulation porte une charge ionique, le procédé comprenant la mise en contact du polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction entre 2 groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation. Les agent de réticulations préférentiels sont de formule:

- 5 (M')A₂Y;
 (M')AYSO₂Y'A(M');
 (M')AYSO₂QY'A(M')

dans lesquels Y, Q et M sont tels que définis précédemment, et A comprend Si(R')₃, Ge(R')₃, ou Sn(R')₃, dans lesquels R' est C₁₋₁₈ alkyle;

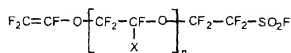
10

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Il est bien connu que les polymères perfluorés ne peuvent habituellement pas être réticulés par des techniques conventionnelles utilisées pour les polymères non fluorés du fait de l'élimination facile de l'ion fluorure et de l'encombrement stérique des chaînes

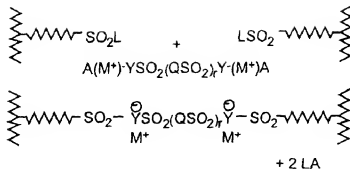
15 perfluorées. Cependant, la présente invention décrit une nouvelle technique générale pour créer des réticulations, i.e., des liens, entre les groupements sulfonyles attachés aux chaînes polymères adjacentes, incluant ceux ayant un squelette perfluoré, par exemple, ceux dérivés du monomère (I) et ses copolymères:

20



I

Avantageusement, la réticulation peut être réalisée alors que le polymère



dans lesquelles r, M, Y et Q sont tels que définis précédemment;

- A comprend M, Si(R'), Ge(R'), ou Sn(R'), dans lesquels R' est C₁₋₁₁ alkyle; et

- L comprend un groupement labile tels que qu'un halogène (F, Cl, Br), un hétérocycle

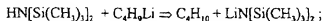
5 électrophile N-imidazolyl ou N-triazolyl, R²SO₂, dans lequel R² est un radical organique tel que défini précédemment.

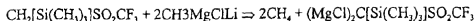
Le cation M⁺ peut lui-même être solvaté ou complexé pour augmenter sa solubilité et/ou sa réactivité. Par exemple, si M est un proton, ce dernier peut être
 10 complexé à l'aide d'une base tertiaire ayant un fort caractère nucléophile, tel que la triéthylamine, la diméthylaminopyridine, le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, ou sous forme de radical tertibutyle qui se sépare aisément en proton et CH₂=C(CH₃)₂. Si M est un ion métallique, ce dernier peut être solvaté par les dialkyléthers d'oligo-éthylène glycols, ou oligo-éthylènediamines méthylés.

15

Dans une variante, l'agent de réticulation A₂Y⁺(M⁺) peut être formé *in situ* en présence d'une base forte, par exemple un organométallique ou un dialkyle amine métallique tel que le diisopropylamide-lithium réagissent sur les protons labiles liés au radical Y de la façon suivante:

20





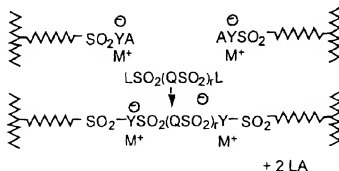
Les agents de réticulation organométalliques préférentiels incluent les organo-lithium, organo-magnésium ou organo-aluminium, qui servent également de source de carbone lorsque $Y = \text{CR}$, et les amides et nitrure métalliques comme source d'azote lorsque $Y = \text{N}$.

Un avantage de la présente invention est que les agents de réticulation créent des espèces chargées négativement qui sont attachées aux groupements sulfonyles des polymères et utilisées comme pont entre les chaînes polymères adjacentes. Il est bien connu que les groupements sulfonylimides et les groupements di- ou trisulfonylméthane sont des électrolytes forts dans la plupart des milieux, et en ce sens, la réaction de réticulation, en plus d'améliorer les propriétés mécaniques, n'a pas d'effet néfaste sur la conductivité. De fait, cette dernière est souvent augmentée.

15

Les composés suivants sont des exemples d'agents de réticulation ionogènes préférentiels, i.e., générateur de groupements ioniques, lorsque L est sur la chaîne polymère: Li_3N ; C_2Al_4 ; $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{NLi}$ (ou Na ou K); $\text{NH}_3 + 3 \text{ DABCO}$; $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}[(\text{CH}_3)_3\text{Si}][\text{Li}(\text{TMEDA})]_2$; $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2 + 3 \text{ TEA}$; $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2 + 4 \text{ TEA}$; $20 \text{ } [(\text{CH}_3)_3\text{Si}](\text{Li})\text{N}_2\text{SO}_2$; $[(\text{TMEDA})(\text{Mg})\text{N}]_2\text{SO}_2$; CH_3Li ; $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$; NH_2Li (ou Na ou K); $[\text{Si}(\text{CH}_3)_3](\text{Li})\text{NSO}_2)_2\text{CF}_3$; $[\text{Li}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\text{NSO}_2\text{CF}_3]_2\text{CF}_3$; $[(\text{Li})\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{NSO}_2\text{CF}_3]$, et $[\text{Li}\{\text{Si}(\text{CH}_3)_3\}\text{NSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3]_2\text{O}$, dans lesquels TEA : triéthylamine ; TMEDA : N,N,N',N' tétraméthyléthylène diamine ; DABCO = 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octane.

Alternativement, la réaction de réticulation peut avoir lieu lorsque le groupement Y est déjà sur le précurseur du polymère, par exemple dans le cas d'une amide substituée. Dans ce cas, le schéma général est le suivant :



5

Les composés suivants sont des exemples d'agents de réticulation ionogènes préférentiels lorsque L est sur le réactif: SO_2Cl_2 + 3 DABCO; SO_2 (imidazole); $[\text{FSO}_2\text{CF}_3]_2$ + 3 TEA; $(\text{ClSO}_2\text{CF}_3)_2$ + 3 DABCO et $(\text{FSO}_2\text{CF}_3)_2\text{O}$ + 3 DABCO.

La réaction de réticulation peut impliquer la totalité des groupements sulfonyles, ou seulement une fraction de ceux-ci. Les réactifs de réticulation peuvent être ajoutés ou utilisés selon différentes techniques bien connues de la personne du métier. Avantagusement, le polymère est moulé sous la forme désirée avant la réticulation, par exemple sous forme de membrane ou de fibre creuse, et le matériau est immergé ou recouvert d'une solution de l'agent de réticulation dans un ou plusieurs solvants favorisant la réaction de couplage. Les solvants préférentiels sont les polyhalocarbures, le tétrahydrofuranne (THF), les glymes, les alkylamides tertiaires tels que le diméthylformamide, le N-méthylpyrrolidone, la tétraméthylurée et ses analogues cycliques, les N-alkylimidazoles, et les tétraalkylsulfamides. Le degré de réticulation désiré peut être contrôlé par différents facteurs, tels que le temps d'immersion dans le

20

solvant contenant l'agent de réticulation, la température du solvant, la concentration d'agent de réticulation dans le solvant, ou une combinaison de ces facteurs. De préférence, ces paramètres sont ajustés de manière à produire les propriétés désirées dans un temps relativement court variant entre quelques secondes à un dizaine d'heures, et les températures sont choisies comme compatibles avec les solvants usuels, de -10°C à 250°C. À titre de comparaison, l'hydrolyse d'une membrane Nafion® prend plus de 24 h pour les épaisseurs habituelles.

Alternativement, un latex du polymère à mouler est mélangé préférentiellement en présence de fluides n'étant pas des solvants, tel que les hydrocarbures ordinaires ou fluorés, avec l'agent de réticulation sous forme solide et le mélange est pressé ou calandré à chaud. Cette technique s'applique avantageusement aux membranes minces, et permettent d'obtenir une haute productivité même s'il est possible que la membrane résultante soit moins homogène. Des agents de renforcement tels que des agents de remplissage, organiques ou inorganiques, comme des poudres, des fibres ou filaments tissés ou non, peuvent être ajoutés aux polymères avant la réaction de réticulation pour en renforcer la structure. De même, des agents permettant de créer un porosité ("porophores") peuvent être incorporés lorsqu'il est souhaitable d'augmenter les surfaces d'échange avec les fluides extérieurs (cas de la catalyse).

20

Si seulement une fraction des liens faisant le pont entre les chaînes polymères sont requis, les groupements SO_2Y restants peuvent être hydrolysés de façon conventionnelle sous forme de sulfonate par hydrolyse alcaline. Alternativement, dans un mode de réalisation préférentiel, le groupement sulfonate $-\text{SO}_3\text{M}'$ et les groupements non

réticulés $-\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{R}_f\text{M}^+$ ou $-\text{SO}_2\text{C(R)}\text{SO}_2\text{R}_f\text{M}^+$ dans lequel R_f comprend un radical organique préférentiellement halogéné, particulièrement fluoré, peuvent être obtenus dans les mêmes conditions que lors des réactions de réticulation à partir d'agents ionogènes non réticulants tels que $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]$, $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}_2\text{R}_f]$ ou $\text{M}[(\text{CH}_3)_3\text{SiC(R)}\text{SO}_2\text{R}_f]$, ou tout autre agent capable d'introduire les groupements $-\text{NSO}_2\text{R}_f$ ou $\text{C(R)}\text{SO}_2\text{R}_f$ en substitution de Y. Il peut être avantageux de traiter la membrane de façon séquentielle avec l'agent de réticulation, et ensuite avec l'agent ionogène non réticulant. Alternativement, l'agent de réticulation et l'agent ionogène non réticulant sont mélangés et dissous dans un solvant en concentrations prédéterminées, de sorte qu'ils réagissent simultanément.

Le polymère réticulé obtenu selon le procédé de la présente invention peut être facilement séparé des produits secondaires de la réaction, qui sont soit volatiles, comme le $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ ou $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$. Alternativement, le polymère réticulé peut être lavé à l'aide d'un solvant approprié comme l'eau ou un solvant organique dans lequel il est insoluble. En outre, des techniques classiques bien connues de la personne du métier, comme par exemple l'échange d'ions ou l'électrophorèse, peuvent être utilisées pour changer le cation M^+ obtenu dans la réaction de réticulation et/ou venant du l'agent ionogène non réticulant par le cation désiré pour l'application finale.

Les exemples suivants sont fournies afin d'illustrer l'invention, et ne doivent en aucun temps être considérés comme en limitant la portée.

Exemple 1

15 g de polyéthersulfone sous forme de poudre sont sulfonés par 11 g d'acide chlorosulfonique dans 75 ml de 1,2-dichloroéthane. La concentration des groupements sulfoniques atteint 0.47 unités SO_3H par noyau aromatique. Les groupements SO_3H sont transformés en groupements SO_2Cl par action d'un excès de chlorure de chloro-

5 diméthylammonium dans le DMF. Le polymère sous forme de poudre est filtré puis lavé par de l'acétonitrile anhydre et séché sous vide. Sous atmosphère anhydre, le polymère sous forme chlorosulfonée est mis en forme de film par pressage et calandrage à 150°C. Un film de 50 microns d'épaisseur est découpé en carrés de 4 cm de côté et immergé dans une solution de 0.6 g du dérivé lithié de l'hexaméthyl-disilazane $\text{Li}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_2]$ dans 50

10 ml de diméthyléthylèneurée (DMEU). Le polymère est traité dans ces conditions pendant 1 heure à 110°C sous atmosphère d'argon sec. La membrane est retirée du milieu réactionnel, rincée au THF et traitée par un excès de triméthylsilanoate de lithium (1 g) dans 50 ml de 1,2-diméthoxyéthane sous argon pendant 24 heures à 25°C. La membrane est rincée plusieurs fois à l'eau distillée et les ions métalliques sont échangés par des

15 protons dans un extracteur de type Soxhlet par une solution d'acide chlorhydrique à la concentration azéotropique dans l'eau (i.e., 20.2% en poids). La membrane ainsi obtenue a une conductivité supérieure à 10^{-3} Scm^{-1} à 25°C et 95% d'humidité relative. 24% des groupements sulfonyles sont engagés dans la formation de ponts imidures et la membrane ne présente pas de variations de dimensions appréciables dans les différents solvants testés,

20 en l'occurrence eau, méthanol, éthanol, acétonitrile et carbonate de propylène.

Exemple 2

Une membrane commerciale de Nafion 117® de 175 μm d'épaisseur sous forme de sel de lithium est séchée et découpée en lanières de 4 cm x 10 cm de côté. La

membrane enroulée en spirale est traitée par 2 g de diméthylaminotrifluorure de soufre $(CH_3)_2NSF_3$ dans 50 ml de THF au reflux puis rincée. Le polymère contenant maintenant les groupements sulfonés sous forme SO_2F est immergé dans une solution de 60 mg de sel de sodium de l'hexaméthylsilazane dans 20 ml de diglyme anhydre et porté au reflux

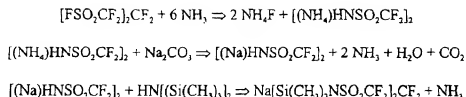
5 sous argon. Après 3 heures, la membrane est extraite du milieu réactionnel, rincée au THF puis traitée par une solution de 500 mg de triméthylsiloate de sodium dans le même solvant. Après 48 heures, la membrane est lavée à l'eau et à l'éthanol, puis transformée en sel d'hydronium par plusieurs immersions successives dans une solution d'acide nitrique 2 M dans l'eau à 60°C. Par RMN du solide haute résolution, on

10 détermine que 32 % des groupements sulfonyles de la membrane sont sous forme de sulfonimide et 78% sous forme de sulfonate. L'augmentation du volume de la membrane en présence d'eau ou de méthanol lors de l'immersion dans ces solvants, y compris à la température d'ébullition, est inférieure à 10%.

15 Exemple 3

Un copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluorovinyl oxyéthane-sulfonyle contenant 35% molaire de monomère sulfoné est calandré à chaud pour former un film de 20 microns d'épaisseur. Le composé $[Na(Si(CH_3)_3NSO_2CF_2)_2CF_2]$ est préparé à partir du fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique selon la séquence de

20 réactions suivantes:



10 sections carrées de 10 cm x 10 cm de cette membrane séparées par des treillis de polypropylène, sont immergées dans une cuve en verre et recouvertes d'une solution de 600 mg du dérivé disodique de la sulfamide dans 50 ml de diglyme. Le mélange réactionnel est porté à 125°C pendant 4 heures sous argon. Les membranes sont ensuite
5 immergées dans une solution de 1 g d'hydroxyde de lithium LiOH dans 50 ml de méthanol, et l'hydrolyse des fonctions SO_2F résiduelles en groupements sulfonates est poursuivie à 50°C pendant 4 heures. La membrane réticulée est lavée à l'eau déionisée, et les ions sodium sont échangés par des protons par l'acide nitrique 2M. La membrane est stockée sous air après rinçage à l'eau déionisée.

10

Les composés $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_n\text{O}$, $[\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_n\text{O}$, et $[\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]\text{CF}_2$ peuvent d'une manière similaire être substitués au fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique comme précurseurs de l'agent pontant.

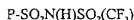
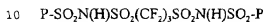
15 Exemple 4

La membrane de 20 μm du copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluorovinyléthane-sulfonyle de l'exemple 3 est traitée par une solution de 800 mg du dérivé disodique de la sulfamide de l'exemple 3 et 400 mg de triméthylsilanoate de sodium dans 50 ml de diglyme. Le mélange réactionnel est porté à 125°C pendant 4
20 heures sous argon. La membrane est extraite, et lavée à l'eau déionisée et échangée par des protons comme pour l'exemple 3.

Exemple 5

Un copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluorovinyloxyéthane-sulfonyle à 35% molaire de monomère sulfoné de l'exemple 3 est réticulé d'une manière similaire par immersion dans l'agent pontant $[\text{Na}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{CF}_3)_2\text{CF}_2]$ dans les conditions de l'exemple 3. La membrane ainsi réticulée et contenant des groupements

5 résiduels $-\text{SO}_2\text{F}$ est traitée par 2 g de sel de sodium du dérivé trifluorométhane-sulfonamide de formule $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{CF}_3]$ dans le diglyme à 110°C . La membrane est rincée et les ions sodium sont échangés par des protons par l'acide nitrique 2M. La totalité des fonctions sulfonées de la membrane sont sous forme de groupements sulfonamides pontant ou libres :



dans lesquels P représentant la chaîne polymère.

Exemple 6

15 Un copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluorovinyloxyéthane-sulfonyle similaire à celui préparé dans l'exemple 3 et contenant 35% de monomère sulfoné, est mélangé à chaud avec du chlorure de sodium en poudre de taille inférieure à 2 microns et à la fraction volumique de 45%, puis est mis sous forme de granulés d'environ 25 microns de diamètre. 5 g de ce copolymère composite sont traités par 2 g de dérivé

20 sodique de l'hexaméthylidisilazane dans 30 ml de diglyme à 125°C pendant 3 heures et les fonctions SO_2F résiduelles sont mises à réagir avec le sel de sodium du dérivé trifluorométhanesulfonamide de formule $\text{Na}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{CF}_3]$ dans le diglyme à 125° . Après lavage à l'eau et élimination du chlorure de sodium agissant comme porophore, i.e., créant

de la porosité après son élimination, le polymère se présente sous forme de granules de grande surface spécifique permettant un accès rapide aux sites ioniques.

Exemple 7

- 5 Le composé $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}(\text{MgCl})_2\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$ est préparé à partir du fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique selon la séquence de réactions suivantes:

$$[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2 + 2\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}_3 + 4\text{LiH} + 2\text{H}_2 + [\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2$$

$$[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{CH}(\text{Li})\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_9\text{Li} + 4\text{MgCl}_2 ?$$

$$[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{C}(\text{MgCl})_2\text{SO}_2\text{CF}_2]_2\text{CF}_2 + 2\text{C}_4\text{H}_{10} + 2\text{LiCl}$$
- 10 La séquence de réactions se fait dans le même récipient (synthèse "one pot") dans l'éther dibutylque du diéthylène glycol (Ferro, USA). Une membrane de 20 microns d'épaisseur et de 10 cm x 10 cm préparée à partir du copolymère de l'exemple 3 est immergée dans une solution de 200 mg du tétrasel de chloromagnésium de la tétrasulfone dans 30 ml d'éther dibutylque du diéthylène glycol anhydre. La réaction est effectuée sous azote
- 15 désoxygéné à 110°C pendant 6 heures. La membrane est extraite du milieu réactionnel, rincée au THF et l'hydrolyse des groupements SO_2F résiduels est effectuée comme précédemment par le triméthylsilanoate de lithium. La membrane est lavée et échangée par des protons dans les conditions de l'exemple 3. Les composés $[\text{FSO}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$, $[\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]_2\text{O}$, et $[\text{ClSO}_2\text{CF}_2\text{CF}_2]\text{CF}_2$ peuvent d'une manière similaire être substitués
- 20 au fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique comme précurseurs de l'agent pontant.

Exemple 8

Un polymère de fluorure 4-trifluorovinyl-benzènesulfonyl est préparé par amorçage radicalaire par le peroxyde de benzoyle dans le diméthylformamide. Le polymère est précipité dans l'éther. Une solution à 12% de ce polymère dans la cyclopentanone est épanchée à l'aide d'un gabarit et le solvant est séché sous air sec. Le

5 film de polymère obtenu a une épaisseur de 24 microns. 100 cm² de cette membrane sont immergés dans un mélange de 200 mg de sel de sodium de l'hexaméthylsilazane et 100 mg de triméthylsilanoate de sodium dans 10 ml dans d'un mélange o-xylène/diglyme (50:50 v/v). Le milieu réactionnel est maintenu à 80°C pendant 10 heures et les sous-

10 produits de la réaction sont éliminés par lavages successifs dans le THF, le méthanol et l'eau. L'échange des ions lithium par les protons donnent un matériau dont la conductivité est supérieure à 10⁻³ Scm⁻¹ à 95% d'humidité relative.

Exemple 9

Le poly(fluorure 4-trifluorovinyl-benzènesulfonyl) de l'exemple 7 est épanché sous forme

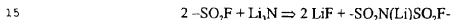
15 de solution sur un support de polypropylène pour former un film de 35 microns d'épaisseur, qui est ensuite découpé en une membrane de 1 mètre x 10 cm de côté. Cette membrane enroulée en spirale avec un treillis d'acier inoxydable en métal déployé permettant l'accès à toute la surface de la membrane. Cet assemblage est placé dans un réacteur de 100 ml auquel sont ajoutés 2 ml d'une solution 0.5 M d'ammoniac dans le

20 dioxanne et 700 mg de DABCO (1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octane) dans 80 ml de diméthoxyéthane. Le réacteur est fermé et maintenu à 115°C pendant 4 heures sous pression autogène. Après refroidissement et rétablissement de la pression ambiante, la membrane est séparée du milieu réactionnel et l'hydrolyse des groupements SO₂F résiduels est effectuée à l'aide d'une solution de 5 g de soude dans un mélange éthanol-eau

(80:20 v/v). L'échange sous forme protonique se fait dans les mêmes conditions que pour l'exemple 8.

Exemple 10

5 10 g d'un copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluoro-
vinyloxyéthane-sulfonyle contenant 28% molaire de monomère sulfoné obtenu sous
forme de latex par polymérisation en émulsion et 300 mg de nitrure de lithium en poudre
de taille submicronique sont dispersés à l'aide d'un mélangeur dans 50 ml de Fluorinert
FC-750® (3M, USA). La suspension est épandue à l'aide d'un gabarit sur un feuillard
10 d'acier inoxydable de 25 microns d'épaisseur et le solvant est évaporé laissant un film de
30 microns d'épaisseur qui est ensuite recouvert par un autre feuillard d'acier inoxydable.
Le polymère fluoré est réticulé par pressage à chaud à 100 Kg.cm⁻² et 150°C pendant 1
heure. La réaction de réticulation ou pontage entre les fonctions -SO₂F se produit selon
l'équation suivante:



Après séparation des feuillards, les fonctions SO₂F résiduelles sont hydrolysées
par une solution aqueuse d'hydroxyde de lithium, et plusieurs lavages à l'eau permettent
d'éliminer le fluorure de lithium, qui est un sous-produit de la réaction de réticulation ou
20 d'hydrolyse des groupements SO₂F. Les membranes sont échangées par des protons par
plusieurs immersions successives dans l'acide nitrique 2M à 60°C.

Le même procédé de réticulation peut être appliqué en remplaçant le nitrure de
lithium par le carbure d'aluminium (240 mg pour 10 g) pour obtenir des ponts sulfone.

Exemple 11

- Une membrane de copolymère de tétrafluoroéthylène et de fluorure perfluoro-vinyloxyéthane-sulfonyle similaire à celle de l'exemple 3 est immergée dans une solution
- 5 0.5 M d'ammoniaque dans le dioxanne et laissée à réagir pendant 48 heures. Les groupements $-SO_2F$ sont transformés en groupements $-SO_2NH(NH_4)$ à partir desquels la sulfonamide est obtenue par traitement par une solution d'acide chlorhydrique et rincée. Le sel de sodium est obtenu par immersion dans une solution à 10% de carbonate de sodium, suivi d'un rinçage à l'eau déionisée. Le polymère est séché sous vide et 100 cm²
- 10 de la membrane sont immergés dans une solution d'hexaméthylsilazane dans l'acétonitrile et portée au reflux pendant 48 heures. Après séparation du milieu réactionnel et séchage, la membrane est placée dans un réacteur contenant 100 ml d'acétonitrile et 300 mg de fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique $[FSO_2CF_2]_2CF_2$, et le réacteur est fermé et chauffé à 110°C pendant deux heures. Après
- 15 refroidissement, la membrane est extraite et les groupements $-SO_2F$ restant sont hydrolysés par une solution de soude dans le mélange eau-alcool (50:50 v/v) au reflux. Les ions sodium sont échangés par les protons d'une manière similaire aux exemples précédents par l'acide nitrique 2M.
- 20 Dans une variante, les fonctions sulfonamides $-SO_2NH_2$ sont traités par un excès de dibutyl-magnésium, la membrane est rincée au THF anhydre et mise en contact à température ordinaire dans une solution de $[FSO_2CF_2]_2CF_2$. Dans les deux méthodes, les composés $[FSO_2CF_2]_2O$, $[FSO_2CF_2CF_2]_2O$, et $[ClSO_2CF_2CF_2]_2CF_2$ peuvent être substitués au fluorure de l'acide hexafluoro-propane-1,3-disulfonique.

Exemple 12

Une pile à combustible expérimentale est fabriquée à partir d'une membrane préparée selon l'exemple 3. Une dispersion nanométrique de platine sur support de carbone (Degussa, Allemagne) est appliquée de part et d'autre de la membrane par une technique de sérigraphie à partir d'une dispersion du carbone platiné dans une solution colloïdale (5% w/w) de Nafion 117® dans un mélange d'alcools légers (Aldrich). Le système est traité à 130°C pour assurer la cohésion des particules de Nafion®. Les collecteurs de courants sont constitués de plaques de graphite rainuré pour assurer la distribution des gaz. La pile expérimentale est testée avec une alimentation d'hydrogène et d'oxygène à pression ordinaire. La tension en circuit ouvert est de 1.2 V et la courbe courant-tension mesurée sur ce montage indique que 500 mA/cm² sont obtenus à la tension de 0.65 V. Le remplacement du platine de l'électrode négative par un alliage platine-ruthénium 50:50 permet l'utilisation comme combustible de méthanol avec une densité de courant de 150 mA/cm² à la tension de 0.6 V. La perméation du méthanol dans ces conditions est inférieure à 5 µmoles/cm²·s¹.

Exemple 13

Une pile à combustible expérimentale est fabriquée à partir d'une membrane préparée selon l'exemple 9 sous la forme de précurseurs -SO₃F. L'électrode de carbone platiné de l'exemple 11 est appliquée de part et d'autre de la membrane par sérigraphie d'une suspension de ce matériau dans une solution du fluorure de poly(trifluorométhylstyrène sulfonyle) dans le 1,2-dichloroéthane. La réticulation des fonctions -SO₃F du système complet est, d'une manière similaire à celle de l'exemple 7,

effectuée par réaction sur un mélange de dérivé sodique de l'hexaméthylsilazane et de triméthylsilanoate de sodium dans 10 ml dans d'un mélange o-xylène/diglyme (50:50 v/v). Après réticulation, les ions Na^+ de la membrane et du liant des électrodes sont échangés par des protons à l'aide d'acide chlorhydrique concentré et rinçage.

- 5 La pile à combustible expérimentale utilisant cet assemblage a des performances similaires à celles obtenues pour la pile décrite dans l'exemple 12.

Exemple 14

- L'électrolyse du chlorure de sodium est effectuée dans une cellule à deux
10 compartiments séparés par une membrane préparée selon l'exemple 3, l'anode étant du type DSA ("dimensionnally stable electrode") et constituée de titane recouvert d'une couche d'oxyde de ruthénium RuO_2 , en contact avec la membrane, la cathode étant en nickel. La chute ohmique pour 2 A/cm^2 est de 0.4V, et la perméation des ions OH^- à travers la membrane est inférieure à $8,5 \text{ } \mu\text{moles/cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

15

Exemple 15

- La membrane préparée selon l'exemple 4 est utilisée pour la préparation d'ozone par électrolyse de l'eau sur une anode de dioxyde de plomb. La cathode est une grille de platine, les deux électrodes étant plaquées sur la membrane dont le coté
20 cathodique est immergé dans l'eau. Le rendement faradique en ozone est de 20% sous 4.5V.

Exemple 16

La résine échangeuse d'ion poreuse préparée à l'exemple 5 est utilisée comme catalyseur de réaction chimique. Sous forme protonique active après déshydratation sous vide, la résine catalyse les réactions de Friedel-Craft, les estérifications, les acétalisations etc. À un mélange équimoléculaire d'anisole et d'anhydride acétique sont ajoutés 3% en poids de la résine sous forme acide. La réaction de formation de la 4-méthoxyacétophénone est complète en 45 minutes à température ordinaire.

L'échange des protons pour les ions de transition et les métaux des terres rares, en particulier La^{+3} et Y^{+3} donne un catalyseur pour les réactions de Friedel-Craft et de cross-aldolisation.

À un mélange équimoléculaire de cyclopentadiène et de vinyl-méthyl cétone (10 mmoles dans 30 cc de dichlorométhane) sont ajoutés 5% en poids de la résine sous forme Y^{+3} séchée sous vide à 60°C. La réaction de formation du composé de condensation de Diels-Alder est complète à 25°C en 30 minutes, le rapport endo/exo étant proche de 90:10.

Dans les deux cas, le catalyseur est éliminé par simple filtration et réutilisable.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en oeuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se greffer aux dites mises en oeuvre, et la présente demande vise à couvrir de telles modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant, en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou

conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

REVENDECATIONS

1. Procédé de réticulation de groupements sulfonyles d'un polymère sulfoné dans lequel au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique, le procédé comprenant la mise en contact du polymère avec un agent de réticulation permettant la réaction entre 2 groupements sulfonyles provenant de chaînes polymères adjacentes, pour former lesdites liaisons de réticulation.

2. Procédé selon la revendication 1 dans lequel les liaisons de réticulation sont du type suivant:

10 $P-SO_2-Y(M')-SO_2-P'$; ou

$P-SO_2(M'')Y-SO_2-(Q-SO_2)_nY'(M'')SO_2-P'$

dans lesquelles

- P et P' sont identiques ou différents et font partie d'une chaîne polymère;
- Y comprend N ou CR dans lequel R comprend H, CN, F, SO_2R^3 , C_{1-20} alkyle substitué ou non-substitué; C_{1-20} aryle substitué ou non-substitué; C_{1-20} alkylène substitué ou non-substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs halogènes, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants F, SO_2R , aza, oxa, thia ou dioxathia;
- R^3 comprend F, C_{1-20} alkyle substitué ou non-substitué; C_{1-20} aryle substitué ou non-substitué; C_{1-20} alkylène substitué ou non-substitué, dans lesquels le substituant comprend un ou plusieurs halogènes;
- M' comprend un cation inorganique ou organique;
- Q comprend un radical divalent C_{1-20} alkyle, C_{1-20} oxaalkyle, C_{1-20} azaalkyle, C_{1-20} thiaalkyle, C_{1-20} aryle ou C_{1-20} alkylaryle, chacun pouvant être optionnellement substitué

par un ou plusieurs halogènes, et dans lesquels la chaîne comprend un ou plusieurs substituants oxa, aza ou thia; et

r est 0 ou 1.

5 3. Procédé selon la revendication 2 dans lequel M^+ comprend le proton, le cation d'un métal, un cation organométallique ou un cation organique optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux organiques comprenant:

- le proton, les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, silaalkyles optionnellement hydroly-
- 10 sables, silaalkényles optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;
- les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre;
- 15 - les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

4. Procédé selon la revendication 3 dans lequel le métal comprend un métal

20 alcalin, un métal alcalino-terreux, une terre rare ou un métal de transition; le cation organométallique comprend un métalloécénium, un arène-métalloécénium, un alkylsilyle, un alkylgermanyle ou un alkylétain, et le cation organique comprend un groupement R^+O^- (onium), NR^+ (ammonium), $R^+C(NHR'')_2$ (amidinium), $C(NHR'')_3^+$ (guanidinium), $C_5R^+N^-$ (pyridinium), $C_4R^+N_2^-$ (imidazolium), $C_5R^+N_3^-$ (triazolium),

$C_5R^+N_2^+$ (imidazolinium), SR^{++} (sulfonium), PR^{++} (phosphonium), IR^{++} (iodonium), $(C_6R_5)^+C^+$ (carbonium), dans lesquels R^+ comprend un radical organique tel que défini précédemment, et lorsqu'un cation organique comporte au moins deux radicaux R^+ différents de H, ces radicaux peuvent former ensemble un cycle aromatique ou non, englobant éventuellement le centre portant la charge cationique.

5 Procédé selon la revendication 2 dans lequel le radical divalent et le polymère sulfoné sont partiellement ou totalement fluorés.

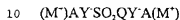
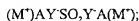
10 6. Procédé selon la revendication 1 dans lequel un groupement labile est lié aux groupements sulfonyles avant d'effectuer la réticulation.

7. Procédé selon la revendication 6 dans lequel le groupement labile comprend F, Cl, Br, un hétérocycle électrophile N-imidazolyl, N-triazolyl, R^2SO_2 , R^2 étant un radical
15 organique optionnellement halogéné, le radical organique comprenant:

- le proton, les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles, azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, silaalkyles optionnellement hydrolysables, silaalkényles optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;
- 20 - les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre;

- les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

- 5 8. Procédé selon la revendication 2 dans lequel l'agent de réticulation comprend un organométallique comprenant les organo-lithium, organo-magnésium ou organo-aluminium, ou encore un composé de formule générale:



dans lesquels Y, Q et M sont tels que définis précédemment, et A comprend M, Si(R'), Ge(R')₃ ou Sn(R')₃ dans lesquels R' est C₁₋₁₈ alkyle.

9. Procédé selon la revendication 8 dans lequel A comprend un groupement
15 trialkylsilyle.

10. Procédé selon la revendication 8 dans lequel l'agent de réticulation comprend
Li₃N; C₃Al₄; [(CH₃)₃Si]₂NLi (ou Na ou K); NH₃ + 3 DABCO;
CF₃SO₂C[(CH₃)₃Si][Li(TMEDA)]₂; (CH₃)₃CNH₂ + 3 TEA; NH₂SO₂NH₂ + 4 TEA;
20 [[(CH₃)₃Si](Li)N]₂SO₂; [(TMEDA)(Mg)N]₂SO₂; CH₃Li; (CH₃)₃Al; NH₂Li (ou Na ou K);
[[Si(CH₃)₃](Li)NSO₂CF₂]; [Li[Si(CH₃)₃]NSO₂CF₂]₂CF₂; [(Li)Si(CH₃)₃]NSO₂CF₂];
[Li[Si(CH₃)₃]NSO₂CF₂CF₂]₂O; SO₂Cl₂ + 3 DABCO; SO₂(imidazole)₂; [FSO₂CF₂]₂ + 3
TEA; (ClSO₂CF₂)CF₂ + 3 DABCO et (FSO₂CF₂CF₂)₂O + 3 DABCO.

11. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polymère non réticulé est moulé avant d'être réticulé.

12. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polymère non réticulé est
5 mélangé mécaniquement avec l'agent de réticulation, pressé et chauffé.

13. Procédé selon la revendication 1 dans lequel le polymère non réticulé est moulé et mis en contact avec une solution de l'agent de réticulation dans un solvant inerte.

10 14. Procédé selon la revendication 13 dans lequel la densité de réticulation est contrôlée par le temps d'immersion dans le solvant, la température du solvant, ou la concentration d'agent de réticulation dans le solvant.

15 15. Procédé selon la revendication 13 dans laquelle le solvant comprend les hydrocarbures aromatiques, les hydrocarbures et éthers aliphatiques partiellement ou totalement halogénés, le THF, les éthers aliphatiques des mono-, di- tri- et tétraéthylène glycols (les glymes), les alkylamides tertiaires incluant le DMF, N-méthylpyrrolidone, tétraméthylurée et ses analogues cycliques, N-alkylimidazoles, tétraalkylsulfamides, et leurs mélanges.

20

16. Procédé selon la revendication 2 dans lequel le polymère non réticulé est moulé et mis en contact avec l'agent de réticulation et un agent ionogène non réticulant pour former les groupements de bout $-SO_3^-(M^+)$, ou $-(SO_2YSO_2R)(M^+)$, R étant un

radical organique tel que défini précédemment, préférablement halogéné, particulièrement perfluoré.

17. Procédé selon la revendication 16 dans lequel le polymère non réticulé est
5 moulé et mis en contact de façon séquentielle ou simultanément avec l'agent de réticulation et l'agent ionogène non réticulant.

18. Procédé selon la revendication 16 dans lequel l'agent ionogène non réticulant
comprend $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}^-(\text{M}^+)$ ou $[(\text{CH}_3)_3\text{SiNSO}_2\text{CR}_f]^- (\text{M}^+)$ dans lequel M^+ est tel que défini
10 précédemment et R_f est un radical alkyle, oxaalkyle, azaalkyle ou thiaalkyle
essentiellement perfluoré de 1 à 12 atomes de carbone.

19. Procédé selon la revendication 1 dans lequel un agent de renforcement est
ajouté au polymère avant la réticulation.

15

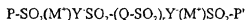
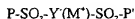
20. Cellule électrochimique dans laquelle une membrane comprenant un polymère
réticulé selon la revendication 1 est utilisée comme électrolyte solide.

21. Cellule selon la revendication 20 comprenant une pile à combustible, un
20 électrolyseur à l'eau, une pile chlore-soude, une pile électrochimique à recouvrement de
sels ou d'acide, ou une pile produisant de l'ozone.

22. Cellule selon la revendication 21 formant un élément d'une pile à combustible dans laquelle M^+ est un proton hydraté et l'électrode positive contient un catalyseur réducteur d'oxygène.

5 23. Polymère sulfoné comprenant une fraction ou la totalité des groupements sulfonyles réticulés, et dans lequel au moins une fraction des liaisons de réticulation porte une charge ionique.

24. Polymère selon la revendication 23 dans lequel les liaisons de réticulation sont
10 du type suivant:



dans lesquelles

- P, P', Y, Q, M^+ et r sont tels que définis dans la revendication 2.

15

25. Polymère selon la revendication 24 dans lequel M^+ comprend le proton, le cation d'un métal, un cation organométallique ou un cation organique optionnellement substitué par un ou plusieurs radicaux organiques comprenant:

- le proton, les radicaux alkyles, alkényles, oxaalkyles, oxaalkényles, azaalkyles,
20 azaalkényles, thiaalkyles, thiaalkényles, dialkylazo, silaalkyles optionnellement hydrolysables, silaalkényles optionnellement hydrolysables, lesdits radicaux pouvant être linéaires, ramifiés ou cycliques et comprenant de 1 à 18 atomes de carbone;

- les radicaux cycliques ou hétérocycliques aliphatiques de 4 à 26 atomes de carbone comprenant optionnellement au moins une chaîne latérale comprenant un ou plusieurs hétéroatomes tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre;
 - les aryles, arylalkyles, alkylaryles et alkénylaryles de 5 à 26 atomes de carbone
- 5 comprenant optionnellement un ou plusieurs hétéroatomes dans le noyau aromatique ou dans un substituant.

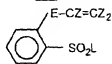
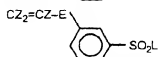
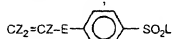
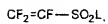
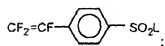
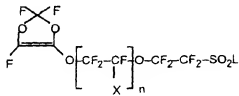
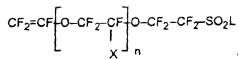
26. Polymère selon la revendication 25 dans lequel le métal comprend un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, une terre rare ou un métal de transition; le cation organométallique comprend un métalloécénium, un arène-métalloécénium, un alkylsilyle, un alkylgermanyle ou un alkylétain, et le cation organique comprend un groupement R^+O^+ (onium), NR^{++} (ammonium), $R^+C(NHR'')_2^+$ (amidinium), $C(NHR'')_3^+$ (guanidinium), $C_5R^+N^+$ (pyridinium), $C_3R^+N_2^+$ (imidazolium), $C_3R^+N_3^+$ (triazolium), $C_3R^+N_2^+$ (imidazolinium), SR^{++} (sulfonium), PR^{++} (phosphonium), IR^{++} (iodonium), $(C_6R'')_6C^+$ (carbonium), dans lesquels R'' est défini comme un radical organique tel que défini précédemment, et lorsqu'un cation organique comporte au moins deux radicaux R'' différents de H, ces radicaux peuvent former ensemble un cycle aromatique ou non, englobant éventuellement le centre portant la charge cationique.

10

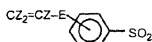
15

20 27. Polymère selon la revendication 24 dans lequel le radical divalent et le polymère sulfoné sont partiellement ou totalement fluorés.

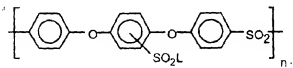
28. Polymère selon la revendication 23 dérivé d'au moins un des monomères suivant:



denoted as:



or:



dans lesquelles

- X est F, Cl ou CF_3 ;

- n varie entre 0 et 10 inclusivement;

15 - E est absent, O, S, SO_2 ;

- Z est H ou F; et

- L est un groupement labile.

29. Polymère selon la revendication 23 comprenant en outre un agent de renforcement.

30. Utilisation d'un polymère réticulé selon la revendication 23 dans un procédé
5 d'électrolyse chlore-soude, comme séparateur dans une préparation électrochimique de composés organiques et inorganiques, comme séparateur entre une phase aqueuse et une phase organique, ou comme catalyseur pour les additions Diels-Alder, les réactions Friedel-Craft, les condensations aldol, la polymérisation cationique, les estérifications, et la formation d'acétals.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/CA 99/00078

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 38754 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 5 December 1996 see claims 1-10 ----	1
A	EP 0 064 838 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 17 November 1982 see page 6, line 8 - page 8; claims 1-18 ----	1
A	EP 0 275 991 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 27 July 1988 see claims 1-18 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/CA 99/00078

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9217423 A	15-10-1992	US 5256181 A	26-10-1993
		EP 0576469 A	05-01-1994
		NO 933439 A	26-11-1993
WO 9709373 A	13-03-1997	US 5746954 A	05-05-1998
		CA 2231142 A	13-03-1997
		CN 1199409 A	18-11-1998
		EP 0874873 A	04-11-1998
		NO 981006 A	06-05-1998
FR 2749311 A	05-12-1997	DE 19622337 C	12-03-1998
WO 9515351 A	08-06-1995	AT 165380 T	15-05-1998
		AU 683516 B	13-11-1997
		AU 1116395 A	19-06-1995
		CA 2177965 A	08-06-1995
		DE 69409828 D	28-05-1998
		EP 0731820 A	18-09-1996
		JP 9505849 T	10-06-1997
WO 9638754 A	05-12-1996	US 5609943 A	11-03-1997
		EP 0829031 A	18-03-1998
EP 64838 A	17-11-1982	AU 8310982 A	04-11-1982
		BR 8202397 A	12-04-1983
		JP 57185995 A	16-11-1982
		ZA 8202934 A	28-12-1983
EP 275991 A	27-07-1988	JP 63179963 A	23-07-1988
		JP 2570721 B	16-01-1997
		JP 63205357 A	24-08-1988
		JP 63218761 A	12-09-1988
		US 4929665 A	29-05-1990

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

 Dem. te internationale No
 PCT/CA 99/00078

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 C08F8/44 C08G81/00 C08G85/00 C08J5/22		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C08F C08G C08J		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO 92 17423 A (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING COMPANY) 15 octobre 1992 voir revendications 1-15 ---	1-30
Y	WO 97 09373 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 13 mars 1997 voir page 3, ligne 22 - page 4, ligne 34 voir page 6, ligne 22 - ligne 35; revendications 1-24 ---	1-30
Y	FR 2 749 311 A (DEUTSCHE FORSCHUNGSANSTALT LUFT UND RAUMFAHRT) 5 décembre 1997 voir page 5, ligne 19 - page 7, ligne 13; revendications 1-8 ---	1-30
Y	WO 95 15351 A (NORTH WEST WATER GROUP PLC) 8 juin 1995 voir revendications 1-38 ---	1-30
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour le fin de la liste des documents	<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe	
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant servir un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tout autre moyen "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 17 mai 1999		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 27/05/1999
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentkan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Permentier, W

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Don n° internationale No
PCT/CA 99/00078

C (seule) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 38754 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 5 décembre 1996 voir revendications 1-10 ----	1
A	EP 0 064 838 A (DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 17 novembre 1982 voir page 6, ligne 8 - page 8; revendications 1-18 ----	1
A	EP 0 275 991 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INC.) 27 juillet 1988 voir revendications 1-18 -----	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der le internationale No

PCT/CA 99/00078

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9217423 A	15-10-1992	US 5256181 A	26-10-1993
		EP 0576469 A	05-01-1994
		NO 933439 A	26-11-1993
WO 9709373 A	13-03-1997	US 5746954 A	05-05-1998
		CA 2231142 A	13-03-1997
		CN 1199409 A	18-11-1998
		EP 0874873 A	04-11-1998
		NO 981006 A	06-05-1998
FR 2749311 A	05-12-1997	DE 19622337 C	12-03-1998
WO 9515351 A	08-06-1995	AT 165380 T	15-05-1998
		AU 683516 B	13-11-1997
		AU 1116395 A	19-06-1995
		CA 2177965 A	08-06-1995
		DE 69409828 D	28-05-1998
		EP 0731820 A	18-09-1996
		JP 9505849 T	10-06-1997
		US 5693740 A	02-12-1997
WO 9638754 A	05-12-1996	US 5609943 A	11-03-1997
		EP 0829031 A	18-03-1998
EP 64838 A	17-11-1982	AU 8310982 A	04-11-1982
		BR 8202397 A	12-04-1983
		JP 57185995 A	16-11-1982
		ZA 8202934 A	28-12-1983
EP 275991 A	27-07-1988	JP 63179963 A	23-07-1988
		JP 2570721 B	16-01-1997
		JP 63205357 A	24-08-1988
		JP 63218761 A	12-09-1988
		US 4929665 A	29-05-1990